

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-248596  
(43)Date of publication of application : 03.09.2002

---

(51)Int.CI. B23K 35/26  
C22C 13/00  
H05K 3/34

---

(21)Application number : 2001-051621 (71)Applicant : TOSHIBA TUNGALOY CO LTD  
(22)Date of filing : 27.02.2001 (72)Inventor : SATO MANABU  
KOBAYASHI MASAKI  
TAKAGI TOSHIRO

---

## (54) LEADLESS SOLDER BALL EXCELLENT IN OXIDATION RESISTANCE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tin-zinc-based solder ball that is excellent in oxidation resistance over a long period and is of high precision as well.

SOLUTION: The solder ball which is tin-zinc-based or tin-zinc-X-based (wherein X is at least one kind of Cu, In, Bi, Ge, and Ag) contains at least one kind of Cr, Nb, Mn, B, Si, Ti, Zr, Hf, Ba, Li, Ca, Ce, Sr, Mg, and Al, and besides substantially consists of the oxides of these contained elements at the depth of 1-100 nm from a farthest surface.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-248596

(P2002-248596A)

(43)公開日 平成14年9月3日(2002.9.3)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークコード(参考)
B 23 K 35/26	3 1 0	B 23 K 35/26	3 1 0 A 5 E 3 1 9
C 22 C 13/00		C 22 C 13/00	
H 05 K 3/34	5 1 2	H 05 K 3/34	5 1 2 C

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全5頁)

(21)出願番号 特願2001-51621(P2001-51621)

(22)出願日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(71)出願人 000221144

東芝タンガロイ株式会社  
神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリ  
ッドスクエア

(72)発明者 佐藤 学

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリ  
ッドスクエア 東芝タンガロイ株式会社内

(72)発明者 小林 正樹

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリ  
ッドスクエア 東芝タンガロイ株式会社内

(72)発明者 高木 俊男

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソリ  
ッドスクエア 東芝タンガロイ株式会社内  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐酸化性に優れる鉛レス半田ボール

(57)【要約】

【課題】錫-亜鉛をベースとする半田ボールにおいて、長期に渡って耐酸化性に優れ、かつ、精度の高い半田ボールが求められていた。

【解決方法】錫-亜鉛ベースまたは、XがCu、In、Bi、Ge、Agの少なくとも1種であるSn-Zn-X系半田ボールであって、Cr、Nb、Mn、B、Si、Ti、Zr、Hf、Ba、Li、Ca、Ce、Sr、Mg、Alの少なくとも1種を含有し、かつ、最表面からの深さで1~100nmが実質的に該含有元素の酸化物からなることを特徴とする半田ボールにすることにより、長期に渡って優れた耐酸化性を有し、かつ、精度の高い半田ボールが得られた。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】Cr、Nb、Mn、B、Si、Ti、Zr、Hf、Ba、Li、Ca、Ce、Sr、Mg、Alの少なくとも1種を含有し、かつ、最表面からの深さで1～100nmが実質的に該含有元素の酸化物からなることを特徴とするSn-Zn系半田ボール

【請求項2】Cr、Nb、Mn、B、Si、Ti、Zr、Hf、Ba、Li、Ca、Ce、Sr、Mg、Alの少なくとも1種を含有し、かつ、最表面からの深さで1～100nmが該含有元素の酸化物からなり、XがCu、In、Bi、Ge、Agの少なくとも1種であることを特徴とするSn-Zn-X系半田ボール

【請求項3】含有元素の合計が、0.001～5wt%であることを特徴とする請求項1記載のSn-Zn系半田ボール

【請求項4】含有元素の合計が、0.001～5wt%であることを特徴とし、XがCu、In、Bi、Ge、Agの少なくとも1種であることを特徴とする請求項2記載のSn-Zn-X系半田ボール

【請求項5】Zn含有量が1wt%以上40wt%以下であることを特徴とする請求項1または3記載のSn-Zn系半田ボール

【請求項6】Zn含有量が1wt%以上40wt%以下であることを特徴とし、XがCu、In、Bi、Ge、Agの少なくとも1種であることを特徴とする請求項2または4記載のSn-Zn-X系半田ボール

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体、電気部品の電気的接合として使われる半田の中でも、特に、BGAや、クリーム半田として使用される半田ボールに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】古くから、半田の成分としてPb-Sn系合金が使われており、特性の改善は一部の金属を微量添加することによって行なわれてきた。近年、Pbによる環境汚染が問題となり、Pbを使わない半田に関する種々の研究が行なわれてきた。Snをベースとした合金成分を中心に行なわれたSn-Ag系やSn-Cu系合金がPb-Sn系半田と同等の特性が得られている。しかし、これらの合金はPb-Sn系半田に比べて、濡れ性が劣ることや、融点が高くなる問題があった。これに対して、Sn-Znをベースとした半田が従来の半田に近い融点を持つ代替半田として注目されてきたが、この半田は大気中の酸化が激しく、接合時のみならず、保存状態での酸化が進行することが問題であった。

【0003】その対策として、特開2000-15478号公報では、亜鉛より蒸気圧が高い金属を添加することが開示されている。また、特開平8-164496号公報では、Sn-Zn系半田の表面に、Au、Ni、Pd、Agの金属を被覆することが開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】PbレスであるSn-Zn系半田は、Znが存在するため極めて酸化し易くなつておらず、従来の半田製造工程で許容された酸素不純物量であつて容易に酸化物を形成し、半田の成形工程、特にボール形状の形成においては特に種々の問題を引き起していた。具体的には、Zn酸化物が極めて低温で形成されるために、その酸化物形成部が溶融金属中に固体として表面付近に多量に存在しているため、特に、表面張力をを利用して成球する方法においては変形を招いていた。

【0005】また、常温で保持していてもPb系半田よりも酸化しやすく、かつ極めて低濃度の酸素が存在する雰囲気であつても酸化し易いため、保存時においても酸化が半田内部にまで進行し、使用時に融点の上昇・バラツキや接合強度の低下が問題となっていた。

【0006】また、特開2000-15478号公報のように、半田の合金として固溶させるため、蒸気圧の高い金属が存在する半田は酸素除去という観点からは優れているものの、時間の経過による変化の観点からすると、Znの不均一酸化および、内部への酸素の拡散を防止できない問題があった。

【0007】特開平8-164496号公報で開示されているAu、Ni、Pd、Agの金属を被覆することによって酸化の防止という点では優れるものの、被膜工程中に半田が酸化して被膜が剥離することや、工程の増加による寸法精度の低下、価格の増大が問題となっていた。

## 【0008】

【課題を解決する手段】半田表面に酸化に対して安定であつて、かつ極めて薄い均一な酸化物層を形成することによって酸素の内部への拡散を抑制すると共に、表面張力をを利用して球形とするBGAボール等の製造工程においては、酸化を防ぎつつ表面張力による球状化を阻害しないため、極めて真球度の高いSn-Zn半田ボールが得られるものである。

【0009】酸化物が表面を覆っているため、保存時には酸素の拡散を抑制し、使用時には球体内部半田が溶融することによって、機械的強度が低い半田表面の酸化物は容易に破壊されるため接合を阻害せず、半田母材による接合が極めて強固に行われるものである。

【0010】また、含有元素の合計が0.001wt%未満では半田の表面に均一に酸化物層を形成できず、5wt%より多くては半田そのものの特性値、例えば融点等が大きく変化するために0.001wt%以上5wt%以下と定めた。

【0011】半田の必須の構成元素であるZn含有量は、1wt%未満では半田自体の濡れ性向上が十分に作用せず、40wt%よりおおくては半田特性が劣化するため、1wt%以上40wt%以下と定めた。

## 【0012】

【発明の実施態様】Cr、Nb、Mn、B、Si、Ti、Zr、Hf、Ba、Li、Ca、Ce、Sr、Mg、Alの少なくとも1種を含有し、かつ、最表面からの深さで1~100nmが該含有元素の酸化物からなることを特徴とするSn-Zn系半田ボールによって、真球度が高く、雰囲気の影響を受けにくいことが明らかとなったものである。

【0013】この効果はSn-ZnにXが添加されている系においても、その効果を發揮する。含有元素は、該含有元素酸化物の生成自由エネルギーが、Znの酸化物生成自由エネルギーよりも低く、選択的にZnよりも先に酸化物を形成すると共に、その酸化物はごく表面を覆う形態をとる。なぜならば、表面で含有元素が酸素と優先的に反応することは生成自由エネルギーのから考えれば当然であるが、半田が溶解して液体状になっているため半田主体は、異種の濡れ性の低い酸化物は表面に残る方が表面エネルギーを低下させる、つまりは安定な状態となり、結果的に表面にごく薄い酸化被膜が形成されるものである。

【0014】酸化物が形成される時間は極めて短く、融点温度付近で薄い酸化物が形成された後は、急速に冷却することによって、必要以上の酸化物の形成を制御することが明らかとなった。従来は機械的研磨によって整球し、真球度を向上させていたものであり、当然、その工程で不均一なZnの酸化物が形成されていた。

【0015】本発明の含有元素は半田ボールを形成する工程の原料段階で添加することが好ましく、溶解時には、Ar、水素、窒素、メタンなどの炭化水素ガスやその混合物等の不活性ガス雰囲気に原料金属を装入後、加熱・溶解することが好ましい。

【0016】加熱した合金の表層部が不活性ガスで置換されるようにガス注入口を上部に有する半田溶融層の中に、合金インゴットを入れ完全に溶解させる。この溶解温度によってボールの形状精度が変わる。融点以上でなければ液滴を形成できないことは当然である。さらに溶解温度を上げると、溶融金属の粘性が低下するため均一なボールを形成し易くなるが、本発明で示した元素では酸化しやすくなるため、溶解温度は融点以上から融点+100(K)以下に保持することが好ましい。

【0017】この溶融した合金を、振動子としての円形もしくは多角形のホーンを挿入させたセル内の、ホーンとセル内壁の間の空間を満たすとともに、セル下部のノズルより層流かつ一定流速で液柱を押し出す。ホーンの先端からノズル部より溶融金属に対して弾性波エネルギーを与える。この弾性波エネルギーは均一液的を得るために周期的に繰り返されるものが好適であり、その周波数はさらさらした液体では、10Hz~1MHz、溶融半田の場合には10Hz~100kHzが望ましい。

【0018】安定的に液柱を形成する領域において、超音波発振器からの弾性波エネルギー(超音波振動)が、

音圧としてホーンを経由してノズルから押し出された液柱に伝搬される。液柱に伝搬された弾性波エネルギー

(超音波振動)による音圧は、周波数に従って圧力が高い部分と低い部分が液柱に形成され周期的に伝搬する。すると液柱には外圧に対して正圧、負圧となる部位が周期的に形成され、細くなった部位は最後に分断される。

【0019】すなわち、弾性波エネルギー(超音波振動)を与えられた溶融半田は、セルの出口に取り付けられたノズルの細管を通過した後、細管の先端の開口部から引きちぎられるように離れ球形化した液滴となる。

【0020】このとき、均一な液滴を得るための条件(安定的に液柱を形成する領域の条件)として、ノズルから出る溶融金属液柱が一定流速で、層流であること、すなわちMiddlemanの上限流速とSchneiderの下限流速を満足することである。

【0021】球状化した粒子が帶電しやすい場合は、ノズル先端からわずかに離れた位置で、強制的に放出された溶融半田が液滴となったものに電荷を与え液滴を分散させてもよい。さらに、液滴表層と酸素との親和性が高い場合には、窒素やアルゴンなどの不活性ガス又は水素などの還元ガスで満たされた空間をノズル先端から放出された直後から通過させることによって液滴の酸化を防ぐことができる。液滴が小さいほど酸素による酸化の影響を受けやすいため、粒径が2mm以下の粒子を形成する場合には通過させる酸素濃度を2000ppm以下、好ましくは500ppm以下である。そこで、この雰囲気を通過する時に液滴中の合金成分が酸化され、酸化物が形成される。

【0022】低酸素濃度の実施可能な状態から徐々に酸素含有量を増やしたところ、酸化物厚さが、100nm以上の条件ではボールが変形したまま凝固し易く、かつ実用する上での濡れ性および径のバラツキが許容範囲を越えた。

【0023】さらに、この雰囲気ガス温度が液滴温度と温度差が大きい場合は均一なボールが得られないことが明らかとなった。液滴温度と雰囲気温度が等しいと最も優れた球形状が得られ、その温度差が70(K)を越えると変形率がBGAなどの実用許容限界範囲を越えるため、溶解部から冷媒までの温度差を70(K)以下が望ましい。

【0024】低酸素濃度に保った空間を通過した液体は、溶融した合金を溶解しない冷媒がみたされている粒子回収層内の冷媒としては、高沸点の鉱物油(サームオイル)やシリコンオイルなどを用いることができる。液滴は、液滴より高い温度に保たれている粒子回収層内の液体(冷媒)上層部に突入する。このとき、液滴はストークスの式にほぼ従って沈降を始める。

【0025】一方、粒子回収層内に満たされている下部は、ほぼ常温になるようにオイルクーラントで冷却されており、粒子回収層内の液体は上部に行くに従って高温となる温度分布を有する。液滴は、粒子回収層内の液

体の温度が合金共晶点未満になると凝集して硬化していく。硬化とともに粒径が変化することから新たなストークスの式にほぼ従って沈降する。実質的には、粒子は穏やかに堆積し、粒子の衝突によってその表面に傷を作ることがない。

【0026】この時、沈降速度のわずかな差を利用し生成する粒子を分級することも可能である。例えば、このようにして得られたほぼ真球で均一な粒子は、高密度実装用のBGA、CSPなどの表面実装型部品の接合用半田ボールとして用いることが可能である。これらのボールの表面観察すると、表面の凹凸や亀裂は、ほとんど無く、また、長径と短径の比も1%以内のズレに入ることから、多点の電極をもつBGA、CSPなどの表面実装部品用いても半田付け時の高さのズレなどを生じるおそれがない。このため半田付け後のICの荷重が均等に半田バンプに分散され、長期にわたる接合信頼性確保も可能となる。

【0027】さらに、粒径を $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより、表面実装用のソルダーペーストの半田粒子として用いることもできる。真球に近く表面に本発明の酸化物層を有する粒子は、従来酸素を含む雰囲気で酸化しやすい錫、亜鉛半田粒子の長期保存を可能とする。このため、錫、亜鉛系半田は、今まで活性度の高いフラックスを用い半田付け性を確保していたため、長期保存ができなかつたが、本発明による合金粒子の形成方法により活性度を高め無くとも半田付け性を確保できるようになる。本発明による合金粒子の形成は、上述のような錫と亜鉛の組み合わせだけでなく、錫-亜鉛にCu、In、Bi、Ge、Agの少なくとも1種を添加した組成においても効果を發揮するものである。

【0028】以上のことから、本発明による、錫と亜鉛の合金をベースとした金属とを混合し、その共晶点以上の温度で加熱溶融し液化させ、断続的に液化物を不活性ガス中または還元ガス中に放出し表面に酸化被膜を形成後、凝集する事によって得られる合金粒子は、高密度化が進展している電気、電子機器の実装基板部品の接合に用いられるBGAやCSPなどの部品電極部と実装基板の接合用バンプ、QFPなどのリードを有する部品の半田接合に用いるソルダーペースト用の合金粒子として使用できる。以下に具体的な実施例を示す。

#### 【0029】

##### 【実施例】

【実施例1】加熱した合金の表層部が不活性ガスで置換されるようにガス注入口を上部に有する半田溶解層の中に、組成比が錫90.4wt%以上、亜鉛9wt%、添加金属元素含有量が0.6wt%の共融物質としての合金のインゴットを合計200Kg入れ、その融点温度（理論値）よりも高い温度で保持し完全に溶解させた。この溶融した合金を、半田溶解層内のギヤーポンプにより振動子としての円形もしくは多角形のホーンを挿入したセル内の、ホーンとセル内壁の間の空間を満たし、ノズル部より層流で

溶解半田を押し出すようにした。これに超音波発信器から超音波振動が音圧としてホーンを経由し、セル内部に満たされた液を経由してノズルより押し出された液柱に伝搬される。液柱に伝搬された超音波振動による音圧は、周波数に従って圧力の高い部分と低い部分の液柱に形成され周期的に伝搬する。すると液柱には外圧に対して正圧、負圧となる部分が周期的に形成され、細くなつた部位は最後に分断されるものである。

【0030】この実施例1では、1.5~2KHzの弾性波エネルギーを加えて均一切断した。球状化した粒子が帶電して他の粒子と結合しやすいため、ノズル先端からわずかに離れた位置で強制的に放出された溶融半田が液滴となつたものに電荷を与える液滴を分散させた。

【0031】さらに、液滴表層と酸素との親和性が高いため、通過させる空間の酸素濃度を500ppm以下の状態を保った窒素で満たされた空間をノズル先端から放出された直後から通過させた。低酸素濃度に保った空間を通過した液滴は、ごく表面に酸化物層が形成されると共に、表面張力によって球体形状を形成し、そのまま溶融した合金を溶解させない液体として高沸点のシリコンオイルが満たされている粒子回収層に到達する。液滴は、液滴の温度以上に加熱されたシリコンオイル上層部に突入するようにした。突入した液滴は、シリコンオイルの下部がオイルクラントで常温に保たれていることから沈降するに従つて冷却され、固化した粒子として回収し洗浄・乾燥させた後、高密度実装用のBGA、CSPなどの表面実装型部品の接合用半田ボール、発明品を得た。添加元素を、Al、Mg、Tiとした半田ボールをそれぞれ発明品1、2、3とした。ノズル吹き出し口の雰囲気を大気雰囲気として、落下距離を2倍とした以外の全ての条件を同一にして比較品1、2、3を得た。添加元素が無い組成で作製した半田ボールを比較品4とした。同一組成の半田棒を作成し、所定長さに切断して融点以上に加熱したシリコンオイル中で球形状の半田ボール、比較品5、6、7を得た。それぞれの半田ボールは、断面観察またはRBSにより酸化物層の厚さを測定し、真円度は得られたボールの変形率すなわち最短部の長さと最長部の長さとの比を比較した。さらに、ソルダーペーストとしての実地試験を行なった。

【0032】重合ロジン（松脂）46.0重量部、テレピネオールを主とする溶剤44.5重量部、硬化ヒマシ油（チキソ剤）8.0重量部、ジフェニルグアニジン臭化水素酸塩を主とする活性剤0.9重量部、パルチミン酸0.3重量部、アミン塩0.3重量部を混合しながら加熱した後に冷却して均質のフラックスを調整した。このフラックス10重量部と各半田粒子90重量部とを窒素雰囲気中で攪拌混合してソルダーペーストを得た。

【0033】このソルダーペースト500gを回路基板用印刷機のメタルマスク上に供給し、窒素雰囲気中で次の様な印刷条件、及び、基板仕様を持つ基板に印刷した。

## [基板仕様]

寸法： 100mm×120mm×1mm

材質： ソルダーレジスト塗布ガラスエポキシ基板

銅パッド部のパターン： 64pin QFP対応パターン

銅パッド寸法： 5mm×0.3mm

パッドピッチ： 0.5mm

## [印刷条件]

メタルマスク厚： 0.2mm

印刷速度： 1.5回／分

印刷方向： 基板長手方向

【0034】さらにソルダーペーストを印刷塗布した50

0枚のうち1つの基板をチップマウンタに搭載し、錫・

亜鉛（組成：亜鉛9重量%）でメッキしたプリコートし

たQFPチップを所定の位置に位置決めして基板上に搭載

し、加熱炉に導入して次の条件でリフローを実施した。

## [リフロー条件]

リフロー時間： 6分

予備加熱温度： 423K

最高加熱温度： 501K

炉内雰囲気： 窒素供給有り、酸素濃度 500ppm

【0035】リフロー後に基板を冷却し、接合部分を切  
断して断面観察により半田のぬれ性、個々のランド間に  
おけるブリッジの形成、接合後の強度により総合的に評  
価した。リフロー結果は表1中のリフロー結果1に示  
す。さらに、各半田ボールを一般的な窒素ガス中で保存  
し、同様のリフロー試験を行った。その結果を表1中の  
リフロー結果2に示す。

## 【0036】

## 【表1】評価試験結果

	真円度	酸化物層厚さ (nm)	リフロー結果1	リフロー結果2
発明品1	○	11	良好	良好
発明品2	○	42	良好	良好
発明品3	○	85	良好	良好
比較品1	×	2210	不良	不良
比較品2	△	340	不良	不良
比較品3	×	1800	不良	不良
比較品4	×	9100	不良	不良
比較品5	○	測定限界以下*	良好	一部に不良
比較品6	○	測定限界以下*	良好	一部に不良
比較品7	○	測定限界以下*	良好	一部に不良

\*測定限界：0.5nm

## 【0037】

【発明の効果】実施例の結果からも、厚さが1～100nmである特定元素の酸化物層を有する発明品は、成形後のみならず長期保存後においても優れたリフロー特性

を有していることが明らかとなった。それに比べ、一定以上の厚さの酸化物層を有する比較品は変形が大きく、酸化物層を有しない半田ボールは長期保存による性能の劣化が明らかとなった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5E319 AA03 AB01 AB05 AC01 BB04  
BB08 BB10 CC33 GG20